

УДК 541.64.:536.7.:532.73

Ю.С. Липатов, Т.Т. Тодосийчук, В.Н. Чорная

## ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ И СВОЙСТВА АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ

Рассмотрен процесс поверхностной сегрегации при адсорбции из смешанной полимерной системы. Приведены данные об изменении энергетического состояния адсорбционной системы (энергии адсорбционного взаимодействия, теплоты адсорбции) в зависимости от соотношения компонентов смеси и концентрационного режима раствора. Сформулированы особенности самоорганизации адсорбционных нанослоев в смесях полимеров. Показано, что режим раствора, количество адсорбента в системе определяют изменение молекулярно-массового распределения в полимерах при адсорбции, толщину и мозаичную структуру адсорбционного слоя, сформированного полимерами различной химической природы.

В наполненных полимерных системах — смесях линейных полимеров, взаимопроникающих полимерных сетках (ВПС) и полу-ВПС — важная роль принадлежит поверхностной сегрегации, то есть процессу перераспределения компонентов бинарных полимерных смесей вблизи границы раздела с твердым телом [1—4]. Этот эффект обусловлен различным термодинамическим сродством полимерных компонентов к поверхности и определяется термодинамическими параметрами парных взаимодействий  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AS}$ ,  $\chi_{BS}$ . В результате на межфазной границе образуются переходные слои с градиентом концентраций того или иного компонента, определяющие свойства всей наполненной полимерной системы [1].

Наиболее удобной моделью для изучения поверхностной сегрегации является адсорбция в смешанных полимерных системах. Основные ее закономерности изложены в ранее опубликованных нами работах [5—7]. Адсорбция полимеров есть частный случай поверхностной сегрегации, происходящей в бинарных полимерных системах на границе раздела с твердым телом. В расплавах поверхностная сегрегация определяется энергией адсорбционного взаимодействия каждого компонента с поверхностью и энергией взаимодействия между полимерами. В случае адсорбции из растворов смесей полимеров процесс поверхностной сегрегации усложняется взаимодействиями каждого компонента с общим растворителем и взаимодействием растворитель — адсорбент.

В теории характеристиками этих энергий

являются термодинамические параметры взаимодействия Флори–Хаггинса [8]. Если для адсорбции одного компонента из раствора изменение энергии, согласно Силбербергу, описывается соотношением:

$$\Delta U_S = -\chi_S kT,$$

где  $\chi_S$  — параметр взаимодействия полимер—поверхность, то для адсорбции из растворов смесей каждый полимер характеризуется значениями своих параметров,  $\chi_{SA}$  и  $\chi_{SB}$ , определяемых из соотношений:

$$\Delta U_{SA} = (U_{AS} - U_{SL} - U_{AB}) = -\chi_{SA} kT;$$

$$\Delta U_{SB} = (U_{BS} - U_{SL} - U_{AB}) = -\chi_{SB} kT,$$

где  $U_{AS}$  и  $U_{BS}$  — энергии взаимодействия сегментов полимеров с поверхностью;  $U_{SL}$  — энергия взаимодействия поверхности и растворителя;  $U_{AB}$  — энергия взаимодействия разнородных полимеров в растворе, характеризующая их совместимость [5].

Величины  $\chi_S$ ,  $\chi_{SA}$  и  $\chi_{SB}$  являются энергетическими параметрами адсорбции. К сожалению, их экспериментальное определение сопряжено со значительными трудностями и поэтому для оценки энергии адсорбции используются другие, калориметрические и спектральные методы.

Ранее [7] нами была показана возможность описания изменения свободной энергии адсорбции с учетом этих параметров. Адсорбция является самопроизвольным процессом, сопровождающимся уменьшением свободной энергии адсорбционной системы. Однако эта величина для

полимерных систем зависит от условий адсорбции в соответствии с развитыми нами ранее представлениями об агрегативной или кластерной адсорбции [6, 7]. Таким образом, конечный результат адсорбции и структура адсорбционных слоев зависят от режима раствора, что указывает на существование различных метастабильных равновесий в системе.

В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные со структурой адсорбционных слоев при адсорбции из растворов смесей в зависимости от теплоты адсорбции в смешанных полимерных системах. Основными рассматриваемыми факторами, определяющими адсорбционное взаимодействие в системе полимер 1—полимер 2—растворитель—адсорбент, являются режим раствора, соотношение компонентов смеси и изменение молекулярно-массового распределения в растворах после адсорбции.

Изучена адсорбция из бинарных растворов и растворов смесей в системе полистирол (ПС) — полибутилметакрилат (ПБМА)— $\text{CCl}_4$ —аэросил при 25 °С, соотношении полимерных компонентов 1:1 и трех соотношениях адсорбент—раствор (A/V) — 10, 20, 40 мг/мл. Адсорбционные исследования выполнены в широком интервале концентраций (0.05—4.00 г/100 мл), который включает разбавленные ( $c < c^*$ ), полуразбавленные ( $c \approx c^*$ ) и концентрированные ( $c > c^*$ ) растворы. Для исследованных полимеров с использованием метода, приведенного в работе [7], были определены критические концентрации перекрывания полимерных клубков:  $c^*_{\text{ПС}} = 0.9$  г/100 мл,  $c^*_{\text{ПБМА}} = 1.05$  г/100 мл. Исследовали промышленные образцы ПБМА ( $M_w = 2.7 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 3.28$ ) и ПС ( $M_w = 2.2 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1.95$ ).

Адсорбционные измерения в системе проводили после установления адсорбционного равновесия (3—4 ч). Перед проведением измерений аэросил прокаливали при 800 °С в течение 5 ч и затем вакуумировали при 300 °С в течение 5 ч. Такая обработка позволяет получить поверхность адсорбента с высокой плотностью свободных гидроксильных групп, что подтверждается данными ИК-спектроскопии [9].

Концентрацию полимеров в растворах определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрофотометре Nexus-477 (с Фурье-преобразованием), а также на приборе Specord 75IR. Погрешность измерений составляла не более 5 % с высокой воспроизводимостью результатов.

Для оценки молекулярных характеристик

сформированных адсорбционных слоев методом жидкостной хроматографии изучено изменение молекулярно-массового распределения (ММР) каждого из полимеров при адсорбции из бинарных и тройных растворов. ММР в растворах полимеров до и после адсорбции определялось методом жидкостной хроматографии с использованием Du Pont LC System 8800 с бимодальными вытесняющими колонками Zorbax. Использование двух датчиков — ультрафиолетового с длиной волны 280 нм (регистрация фенильных колец ПС) и инфракрасного с длиной волны 7.58 мкм (регистрация С=О групп ПБМА) позволяет определить ММР каждого компонента в смеси. Коэффициент экстинкции для ПС был определен при изучении бинарных растворов. Погрешность определения времени удерживания составляла  $\pm 1$  %, погрешность расчетных величин распределения —  $\pm 3$  %.

Кривые ММР для каждого полимера представлены в координатах  $p_i, \% - \lg M_w$ , где  $p$  — процентное содержание  $i$ -й фракции в образце ( $p_i^0$  в исходном образце,  $p_i$  — в образце после адсорбции),  $M_w$  — средневесовая молекулярная масса. По содержанию  $i$ -й фракции в исходном растворе ( $p_i^0$ ) и в растворе после адсорбции ( $p_i$ ) было рассчитано ММР в адсорбционном слое по следующему уравнению:

$$\Delta p = p_i^0 - p_i \quad (1)$$

Теплота адсорбции как составляющая свободной энергии адсорбции является одним из важнейших параметров, описывающих процессы адсорбции полимеров из растворов на твердой поверхности. В связи с этим остановимся несколько подробнее на методах ее определения. Основным экспериментальным методом, позволяющим определить теплоту адсорбции, является метод прямых калориметрических измерений. Однако для смесей полимеров данный метод не применим, так как не позволяет оценить вклад каждого полимерного компонента в энергетику адсорбции. Для определения вклада каждого компонента в теплоту адсорбции в наших исследованиях были использованы два экспериментальных метода. Первый основан на использовании уравнения Клаузиуса–Клапейрона [10]. Это хорошо известный метод определения изостерических теплот адсорбции по температурной зависимости адсорбции:

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{H_0 - H_1}{R} = \frac{d \ln \frac{a_1}{a_0}}{d \frac{1}{T}}, \quad (2)$$

где  $H_0$  и  $H_1$  — парциальные молярные энтальпии адсорбции полимеров на поверхности адсорбента и в растворе;  $a_0$  и  $a_1$  — соответствующие активности полимеров. Если принять, как в работе [10], что  $a_1 = C_1$  и не учитывать температурную зависимость активности макромолекул для равных значений адсорбции, получим:

$$\frac{\Delta H}{R} = \frac{d \ln C}{d \frac{1}{T}}. \quad (3)$$

Этот метод был впервые использован нами для одновременной оценки изостерических теплот адсорбции каждого из компонентов смеси. Напомним, что изостерическая теплота адсорбции есть изменение величины энтальпии адсорбата ( $\Delta H$ ) при его переходе из раствора на поверхность адсорбента, то есть эта величина — только одна из составляющих суммарной теплоты адсорбции и этот метод позволяет определить отдельно дифференциальную энтальпию адсорбции каждого компонента.

Второй метод, использованный нами в настоящей работе для оценки энергии адсорбционного взаимодействия в смесях полимеров, был предложен А.В. Киселевым [11] и уточнен Дичем [12]. Он основан на смещении полосы валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектрах адсорбента.

Преимуществом этого метода является возможность одновременного определения теплот адсорбции каждого компонента смеси из данных по энергии взаимодействия ОН-групп адсорбента с функциональными группами адсорбата.

Энергию адсорбционного взаимодействия рассчитывали по предложенному в работе [12] уравнению (1) и данным ИК-спектроскопии по смещению полос валентных колебаний ОН-групп адсорбента, свободных и связанных с функциональными группами полимеров:

$$Q = 4.18 \cdot [-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{ОН}})^{0.5}], \quad (4)$$

где  $Q$  — энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными группами ОН на поверхности адсорбента, кДж/моль сегментов;  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  — смещение валентной полосы в ИК-спектрах при переходе от свободных ОН-групп к связанным,  $\text{см}^{-1}$ .

ИК-спектры аэросила с адсорбированными

полимерами изучали в области 2880—4000  $\text{см}^{-1}$  по методу, предложенному в работах [13, 14]. Ошибка определения  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  не превышала  $\pm 5\%$ .

Суммарная теплота адсорбции была рассчитана с учетом доли сегментов каждого полимера, связанных с активными центрами поверхности по уравнению:

$$Q_{\text{ads}} = Q \cdot p, \quad \text{кДж/моль}, \quad (5)$$

где  $Q$  — энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными группами ОН на поверхности адсорбента, кДж/моль;  $p$  — доля связанных сегментов.

Долю связанных сегментов  $p$  оценивали по методу, предложенному Фонтаном и Томасом [9].

**Изостерические теплоты адсорбции.** Для оценки изостерических теплот адсорбции компонентов смеси ПС—ПБМА— $\text{CCl}_4$ —аэросил использовали уравнение Клаузиуса—Клапейрона [15], позволяющее рассчитать изменение величины энтальпии каждого из полимеров при их переходе из раствора на поверхность адсорбента как одну из составляющих суммарной теплоты адсорбции.

В табл. 1 представлены экспериментальные значения дифференциальной энтальпии адсорбции ПС и ПБМА из бинарных и тройных растворов при различных величинах адсорбции. Из таблицы видно, что при адсорбции из бинарных и тройных растворов изостерическая теплота как

Т а б л и ц а 1

Значения дифференциальной энтальпии адсорбции полимеров из бинарных растворов и растворов их смесей при различных количествах адсорбированного полимера

$\Gamma_i \cdot 10^6$ , г/см <sup>2</sup>	$\Delta H$ , кал/моль			
	Полибутилметакрилат		Полистирол	
	Бинарный раствор	Тройной раствор	Бинарный раствор	Тройной раствор
0.6	1800	3200	3000	3500
1.2	2100	3300	3100	3600
1.8	2500	3400	3200	3800
2.4	2600	3500	3300	4000
3.0	2700	3600	3400	4200
3.6	2900	3700	3400	—

для ПС, так и для ПБМА имеет положительный знак, то есть энтальпия полимеров при адсорбции возрастает. При этом для предпочтительно адсорбирующегося ПБМА значения  $\Delta H$  существенно меньше, чем для ПС, что создает более благоприятные условия для его перехода на твердую поверхность и объясняет его предпочтительную адсорбцию; величина изменения энтальпии зависит от соотношения компонентов в растворе. Таким образом, данные по изостерическим теплотам адсорбции указывают на особенности структуры адсорбционных слоев, образованных при одновременной адсорбции двух компонентов. Эти особенности заключаются в неравновесном состоянии макромолекул обоих полимеров на поверхности и в зависимости степени неравновесности от режима адсорбции. Приведенные в таблице величины адсорбции полимеров из смесей существенно меньше по сравнению с соответствующими значениями для бинарных растворов. С увеличением адсорбции (или степени покрытия поверхности адсорбента), как видно из табл. 1, энтальпия для обоих полимеров увеличивается, что делает энергетическое состояние макромолекул в адсорбционном слое менее выгодным, особенно в случае смесей полимеров. Это обусловлено одновременным присутствием в адсорбционном слое двух компонентов, термодинамически не совместимых друг с другом. Линейность зависимости изменения энтальпии каждого компонента с изменением его адсорбции показывает, что компоненты в адсорбционном слое не взаимодействуют друг с другом, что позволяет сделать заключение о мозаичной структуре адсорбционного слоя. Вывод о мозаичной структуре адсорбционного слоя подтвержден нами прямым изучением структуры слоя методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [16].

**Теплоты адсорбции по данным спектроскопии.** Одновременно для системы ПС—ПБМА— $CCl_4$  [17] для случаев адсорбции из разбавленных, полуразбавленных и концентрированных растворов были определены доли связанных сегментов каждого полимера при совместной адсорбции и теплоты адсорбции каждого компонента смеси из данных по энергии взаимодействия функциональных групп полимеров с поверхностью адсорбента [11].

На рис. 1 представлена концентрационная зависимость доли связанных сегментов ПБМА и ПС для бинарных и тройных растворов. Как видно из рисунка, значение доли связанных сегментов для преимущественного адсорбирующегося

ПБМА существенно выше как для бинарных, так и тройных растворов; при этом из растворов смесей с ПС величина  $p$  ПБМА меньше, чем для бинарного раствора, что объясняется присутствием второго компонента в адсорбционном слое. Аналогичная зависимость наблюдается для ПС с более резко выраженным уменьшением значений  $p$  в смеси с ПБМА. Такое изменение доли связанных сегментов в исследованных растворах хорошо согласуется с экспериментально определенными значениями энтальпии ПС и ПБМА и определяется энергией взаимодействия полимеров с поверхностью адсорбента.

Значения энергии адсорбционного взаимодействия ПС и ПБМА с поверхностью адсорбента и теплоты их адсорбции на аэросиле, определенные по данным ИК-спектроскопии, приведены в табл. 2. Как видно, эти величины определяются только химической природой взаимодействующих групп и слабо зависят от условий адсорбции и присутствия в смеси второго компонента. Из табл. 2 также следует, что теплота адсорбции зависит от ее величины и максимальна для случая адсорбции из разбавленных растворов, где доля связанных сегментов велика (рис. 1). Зависимость доли связанных сегментов каждого полимера от присутствия в растворе второго компонента определяет изменение теплоты адсорбции одного полимера в присутствии другого.

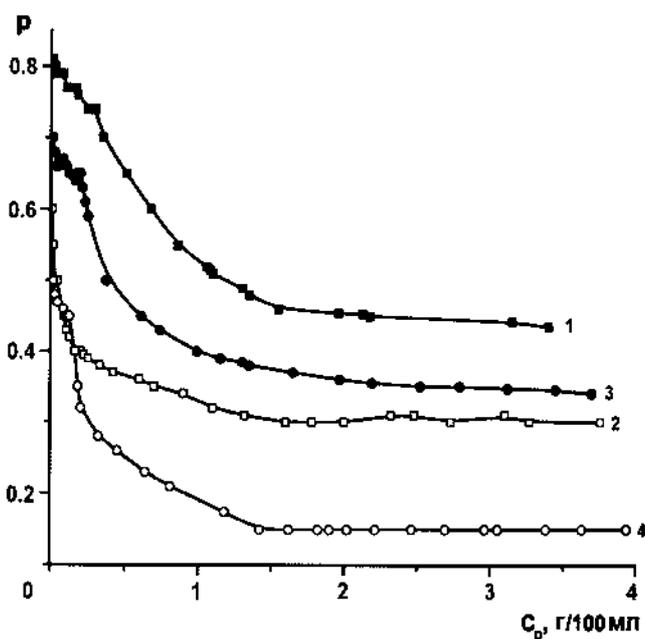


Рис. 1. Зависимость доли связанных сегментов от концентрации при адсорбции из бинарных (1, 2) и тройных растворов (3, 4): 1, 3 — для ПБМА; 2, 4 — для ПС.

Т а б л и ц а 2

Зависимость энергии адсорбционного взаимодействия ( $Q$ ) и теплоты адсорбции ( $Q_{\text{ads}}$ ) ПБМА и ПС на аэросиле от концентрации раствора

$c$ , г/100 мл		$Q$ , кДж/моль сегментов				$Q_{\text{ads}}=Qp$ , кДж/моль			
Бинарные растворы * ПБМА+CCl <sub>4</sub> , ПС+CCl <sub>4</sub>	Тройные растворы ПБМА+ПС+ +CCl <sub>4</sub>	Бинарные растворы		Тройные растворы		Бинарные растворы		Тройные растворы	
		ПБМА	ПС	ПБМА	ПС	ПБМА	ПС	ПБМА	ПС
0.05	0.05+0.05	25.6	16.8	25.0	16.5	21.8	10.1	17.5	8.3
0.4	0.4+0.4	24.9	16.5	24.3	16.2	18.7	8.3	15.8	6.5
1.2	1.2+1.2	24.8	16.4	24.1	16.0	16.1	7.4	13.5	4.8
2.0	2.0+2.0	24.4	15.7	23.9	—	14.6	6.3	12.0	—
3.0	3.0+3.0	24.4	15.7	23.5	—	12.2	5.5	9.4	—
4.0	4.0+4.0	24.1	15.7	23.5	—	10.8	4.7	8.2	—

\* Концентрации полимерных компонентов в бинарных растворах одинаковы.

Суммарные теплоты адсорбции обоих полимеров ниже в случае адсорбции из тройных растворов. Увеличение концентрации раствора и переход на поверхность адсорбента, наряду с изолированными молекулами, молекулярных кластеров уменьшает прочность их связывания с твердой поверхностью (доля связанных сегментов уменьшается).

Полученные данные показывают, что поверхностная сегрегация из тройных растворов при равновесной адсорбции характеризуется различным энергетическим состоянием. Соответственно изменение свободной энергии адсорбции зависит от условий протекания процесса (его пути), что, согласно закону Гесса, указывает на неравновесное состояние адсорбционного слоя, образованного вследствие поверхностной сегрегации. Так, например, в случае изотерм с максимумом [7] оказалось, что одной и той же величине адсорбции может соответствовать различная равновесная концентрация раствора, соответствующая, однако, различным режимам растворов.

Таким образом, из данных по теплотам адсорбции следует также зависимость структуры адсорбционного слоя от режима адсорбции и его термодинамическая неравновесность. Чем больше теплота адсорбции, тем более стабильным является адсорбционный слой. Данные по теплотам адсорбции показывают, что каждый компонент смеси адсорбируется независимо друг от друга, что является признаком поверхностной сегрегации, определяющей мозаичную структуру

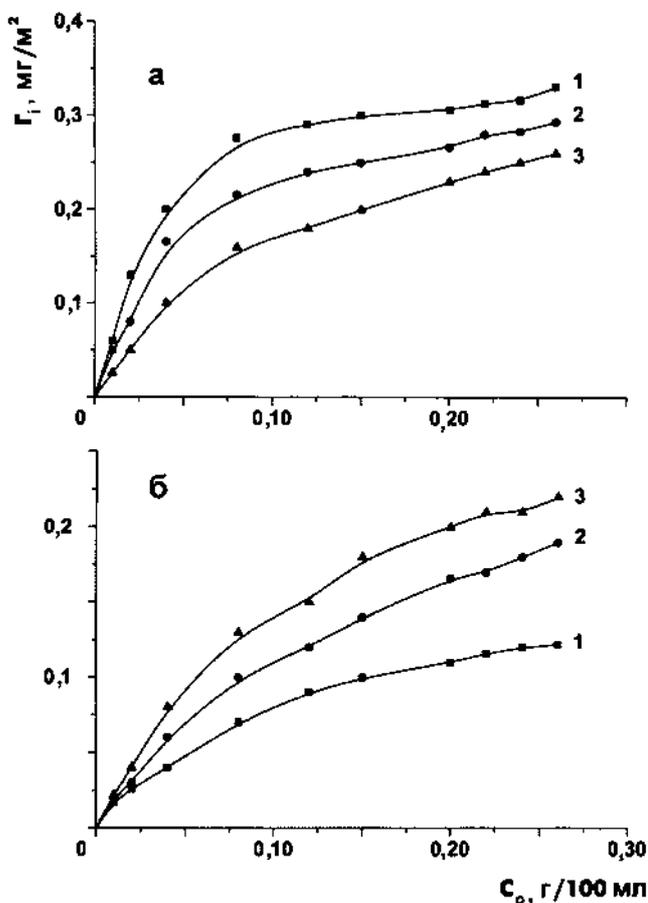


Рис. 2. Изотермы адсорбции ПБМА (а) и ПС (б) из тройных растворов при трех соотношениях адсорбент/раствор ( $A/V$ ): 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40 мг/мл.

адсорбционного слоя.

**Зависимость адсорбции от соотношения  $A/V$ .** Адсорбция полимеров из растворов, в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ, зависит от соотношения количества адсорбента к объему раствора ( $A/V$ ), из которого проводится адсорбция. Впервые этот эффект был обнаружен нами в 1977 году для адсорбции из умеренно концентрированных растворов и объяснен в рамках кластерной модели адсорбции [13]. В последующих работах многих авторов существование этого эффекта было подтверждено и объяснено полидисперсностью полимеров и предпочтительной адсорбцией высокомолекулярных фракций [14]. Следовательно, структура адсорбционного слоя зависит от молекулярной массы и молекулярно-массового распределения адсорбата. При неизменной энергии адсорбционного взаимодействия сегмента макромолекулы с поверхностью теплота адсорбции должна зависеть от молекулярной массы.

Впервые изучение влияния эффекта  $A/V$  на адсорбцию из растворов смесей полимеров было проведено в нашей работе [18]. Влияние соотношения  $A/V$  на адсорбцию из смесей ПБМА—ПС видно из данных, представленных на рис. 2. Обнаруженные эффекты были объяснены в рамках представления об одновременном влиянии при адсорбции из смесей двух факторов — преимущественной адсорбции одного из компонентов и преимущественной адсорбции высокомолекулярных фракций. В результате этих эффектов в адсорбционной системе устанавливаются два типа равновесий — по молекулярным массам и по природе полимера. Наложение двух типов равновесий определяет сложный характер зависимости адсорбции от отношения поверхности адсорбента к объему раствора.

Эффект соотношения  $A/V$  является важным фактором формирования структуры адсорбционных слоев. Вместе с тем он влияет на термодинамическую равновесность адсорбционной системы в целом. Для более детального изучения этого эффекта были проведены исследования изменения молекулярно-массового распределения (ММР) ПБМА и ПС при адсорбции из бинарных и тройных растворов при разных соотношениях  $A/V$  [19]. Эти эффекты оказались достаточно сложными, что следует из полученных изменений ММР при адсорбции полимеров как из бинарных, так и из тройных растворов при различных соотношениях адсорбент—раствор (рис. 3, 4). Из рисунков видно, что характер ММР при адсорбции определяется сродством полимерных

компонентов к поверхности адсорбента. Для полярного полимера ПБМА в основном необратимо адсорбируются низкомолекулярные фракции и фракции средних молекулярных масс, имеющих наибольшую поверхностную активность. При адсорбции неполярного ПС поверхность адсорбента обогащается высокомолекулярными фракциями, которые вытесняют первоначально адсорбирующиеся макромолекулы меньшей молекулярной массы [19].

**Толщина адсорбционных слоев.** Толщины адсорбционных слоев могут быть легко найдены

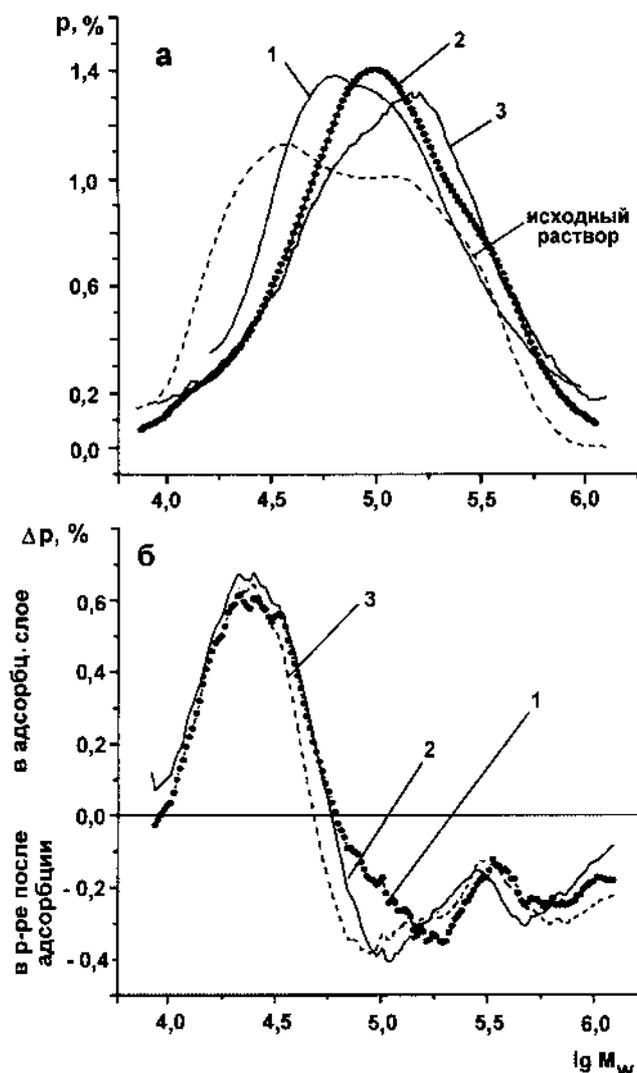


Рис. 3. Изменение ММР ПБМА (0.05 г/100 мл) при адсорбции из смеси с ПС (0.35 г/100 мл) при трех соотношениях адсорбент/раствор: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл. а — кривые ММР исходного ПБМА и после адсорбции; б — разность между ММР исходного ПБМА и ММР после адсорбции.

с учетом следующих положений. Известно, что при адсорбции из очень разбавленных растворов происходит насыщение поверхности адсорбента при очень низких концентрациях раствора. Между тем после такого насыщения дальнейшее увеличение концентрации раствора приводит (являясь причиной) к дальнейшему увеличению адсорбции, которое связано с реорганизацией структуры адсорбционного слоя в результате изменения конформаций адсорбированных цепей и адсорбции макромолекулярных агрегатов. Можно предположить, что все процессы реорганизации адсорбционного слоя происходят при уже полностью покрытой поверхности адсорбента. Это дает возможность рассчитывать толщину слоя при любой концентрации раствора по значениям адсорбции и поверхности адсорбента.

Для случаев адсорбции из бинарных растворов толщина адсорбционных слоев была рассчитана по уравнению:

$$\delta = A/\rho S_{\text{ads}}, \quad (6)$$

где  $\delta$  — толщина адсорбционного слоя, см;  $\rho$  — плотность полимера в адсорбционном слое, г/см<sup>3</sup>;  $S_{\text{ads}}$  — удельная поверхность адсорбента, см<sup>2</sup>/г;  $A$  — величина адсорбции, г/г.

Для тройных систем суммарная толщина адсорбционного слоя, сформированного обоими полимерами, может быть найдена как:

$$\delta_{\text{mix}} = (A_A/\rho_A + A_B/\rho_B)/S_{\text{ads}}, \quad (7)$$

где  $\delta_{\text{mix}}$  — толщина адсорбционного слоя, сформированная обоими полимерами;  $\rho_i$  — плотности полимеров;  $S_{\text{ads}}$  — удельная поверхность адсорбента;  $A_A$  и  $A_B$  — величины адсорбции компонентов  $A$  и  $B$  соответственно.

Значения толщин адсорбционных слоев при адсорбции из бинарных и тройных растворов ПС—ПБМА—ССl<sub>4</sub>—аэросил представлены в табл. 3, из которой видно, что с ростом концентрации толщины адсорбционных слоев увеличиваются. При максимальных концентрациях толщины адсорбционных слоев превышают размеры макромолекулярных клубков исследуемых полимеров и сопоставимы с размерами кластеров (порядка 30—100 нм). Таким образом, при адсорбции формируются наноразмерные адсорбционные слои.

Повышение температуры по-разному влияет как на толщину адсорбционного слоя, так и на величину суммарной адсорбции. В разбавленных растворах  $\delta_{\text{mix}}$  превышает эти значения для бинарных растворов, для более концентрированных растворов

Т а б л и ц а 3

**Значения толщины (Å) адсорбционных слоев, образованных при адсорбции из бинарных и тройных растворов при разных температурах**

C <sub>p</sub> , г/100 мл	10 °C			25 °C			60 °C		
	Бинарный раствор		Тройной раствор	Бинарный раствор		Тройной раствор	Бинарный раствор		Тройной раствор
	δ <sub>ПБМА</sub>	δ <sub>ПС</sub>	δ <sub>mix</sub>	δ <sub>ПБМА</sub>	δ <sub>ПС</sub>	δ <sub>mix</sub>	δ <sub>ПБМА</sub>	δ <sub>ПС</sub>	δ <sub>mix</sub>
0.05	150	200	230	190	280	320	270	440	470
0.1	170	210	250	220	280	330	300	440	500
0.2	205	220	270	280	300	340	380	460	570
0.5	220	220	350	350	300	460	470	480	510
0.7	250	240	510	440	350	510	500	540	590
0.9*	380	310	600	540	440	620	630	600	650
1.1*	470	430	670	600	540	650	700	700	700
1.3	470	440	630	660	630	630	760	760	750
1.5	490	440	540	700	670	670	820	790	800
1.7	490	460	510	730	700	670	850	830	820
1.9	490	460	510	760	730	700	880	860	860
2.1	470	460	510	790	760	670	920	870	890

\* Область перекрытия макромолекулярных клубков (c\*).

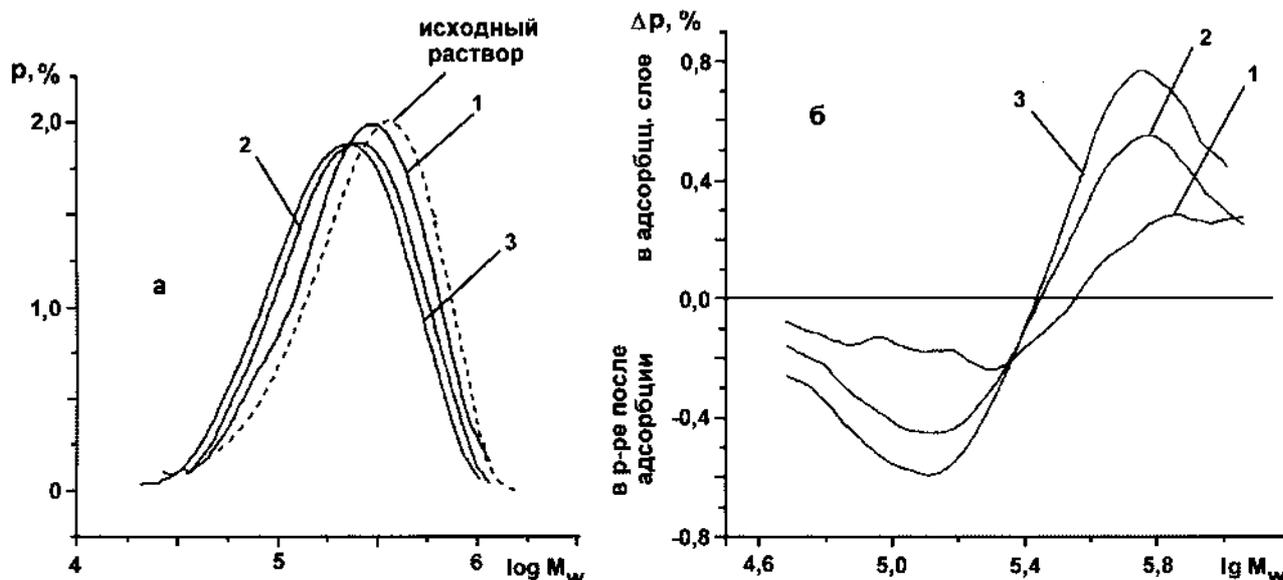


Рис. 4. Изменение ММР ПС (0.35 г/100 мл) при адсорбции из смеси с ПБМА (0.05 г/100 мл) при трех соотношениях адсорбент/раствор: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 40 мг/мл. *a* — Кривые ММР исходного ПС и после адсорбции; *б* — разность между ММР исходного ПС и ММР после адсорбции.

$\delta_{\text{mix}}$  меньше  $\delta_{\text{ПС}}$  и  $\delta_{\text{ПБМА}}$  в бинарных системах. Влияние температуры на адсорбцию из смесей различно для каждого из исследованных полимеров в зависимости от концентрации и определяется температурным фактором термодинамического качества растворителя.

Формирование адсорбционных слоев протекает, как уже неоднократно указывалось, в неравновесных условиях. Это позволяет рассматривать эти процессы как самоорганизацию смешанных нанослоев. По определению [19], самоорганизация — это спонтанное образование и развитие сложных упорядоченных структур в открытых системах (неравновесных), а теория самоорганизации является частью синергетики.

Все полученные результаты позволили четко сформулировать особенности самоорганизации макромолекул в адсорбционных нанослоях, образовавшихся при адсорбции из смесей полимеров. Нанослой характеризуется толщинами в пределах 50—300 нм и зависят от условий адсорбции. При адсорбции из разбавленных растворов на поверхность переходят изолированные макромолекулы, образуя слои с толщинами порядка 20—50 нм в зависимости от молекулярной массы и гибкости цепей. В случае полуразбавленных и концентрированных растворов эти величины возрастают вследствие изменения конформационного состояния макромолекул в растворе и протекания в растворах самоорганизации макро-

молекул с образованием макромолекулярных кластеров флуктуационной природы (их размеры лежат также в указанных пределах), которые переходят на поверхность [5].

Существенно то, что при адсорбции из смесей термодинамически несовместимых полимеров на поверхности адсорбента происходит поверхностная сегрегация компонентов, определяющая возникновение мозаичной структуры адсорбционных слоев.

Таким образом, поверхностная сегрегация при адсорбции различных по природе и молекулярной массе полимеров характеризуется изменением с концентрацией раствора конформаций адсорбирующихся частиц и строения адсорбирующихся кластеров (наночастиц), а сама структура нанослоя определяется режимом адсорбции. В зависимости от природы растворителя и концентрации раствора меняются размеры цепей, степень их связывания с поверхностью и доля ассоциированных молекул. Соответственно меняется как структура адсорбционного слоя, так и его толщина. Таким образом, структура нанослоя задается режимом раствора.

Насыщение поверхности твердого тела обычно достигается при очень малых величинах покрытия в области разбавленного раствора. Последующее увеличение концентрации раствора приводит к росту адсорбции и толщины адсорбционного слоя вследствие изменения условий

самоорганизации (образования кластеров) на поверхности и реорганизации структуры слоя.

Условия самоорганизации зависят также от того, совместимы или нет макромолекулы различной природы в растворе. Адсорбция различных по природе макромолекул, не взаимодействующих друг с другом, определяет мозаичную структуру слоя, толщина которого зависит от режима раствора и соотношения компонентов. Образование неравновесных нанослоев, состоящих одновременно из двух полимеров, на поверхности твердого тела — это важный фактор формирования свойств многокомпонентных композитных материалов, который действует одновременно с другими факторами, вызывающими неравновесность многокомпонентных систем (незавершенное фазовое разделение, образование переходных слоев и пр).

Еще одна принципиальная особенность формирования адсорбционных нанослоев заключается в том, что варьируя соотношение компонентов при адсорбции, можно изменять характер мозаичной структуры, в которой различные области характеризуются разными свойствами. Такой характер структуры нанослоя может быть получен исключительно методами адсорбции из смешанных полимерных систем.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто процес поверхневої сегрегації при адсорбції із змішаних полімерних систем. Представлено дані про зміну енергетичного стану адсорбційної системи (енергії адсорбційної взаємодії, теплоти адсорбції) в залежності від співвідношення компонентів суміші та концентрації розчину. Сформульовано особливості самоорганізації адсорбційних нанослоїв у сумішах полімерів. Показано, що режим розчину, кількість адсорбенту в системі визначають зміну молекулярно-масового розподілу в полімерах при адсорбції, товщину і мозаїчну структуру адсорбційного шару, який сформований полімерами різної хімічної природи.

**SUMMARY.** Process of the surface segregation under adsorption from the mixed polymeric systems is discussed in the paper. The data on change of the energetic state of adsorption system depending on the ratio of the mixture components and concentration regime of the solution are presented. Features of the self-assembling of adsorption nanolayers in polymer blends have been formulated. It was shown that solution concentration and

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

amount of adsorbent in the system govern the change of the molecular mass distribution in the polymers under adsorption, as well as thickness and mosaic structure of the adsorption layer, which was formed by the polymers of various chemical natures.

1. Lipatov Y.S. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -Marcel Dekker, 2004. -P. 1—16.
2. Lipatov Y.S. // Prog. Polym. Sci. -2002. -**27**. -P. 1721—1801.
3. Foster M.D., Greenberg C.C., Teale D.M. et al. // Macromol. Symp. -2000. -**149**, № 2. -P. 263—268.
4. Cifra P., Bruder F., Brenn R. // J. Chem. Phys. -1993. -**99**, № 5. -P. 4121—4127.
5. Lipatov Y.S. // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -Marcel Dekker, 2003. -P. 1—18.
6. Lipatov Y.S. Colloid Chemistry of Polymers. -Elsevier: Amsterdam, 1988.
7. Lipatov Y.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N. // In Polymer Interfaces and Emulsions. -Marcel Dekker, 1999. -P. 429—465.
8. Lipatov Y.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. -Lancaster; Basel: Technomic, 1997.
9. Fontana B.J., Thomas J.R. // J. Phys. Chem. -1961. -**65**, № 3. -P. 480—488.
10. Koral I., Ulman R., Eirich F. // Ibid. -1958. -**62**, № 6. -P. 541—550.
11. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений, адсорбированных веществ. -М.: Наука, 1972.
12. Dietz E. // Macromolek. Chem. -1976. -**177**. -P. 2113.
13. Лунатов Ю.С., Храмова Т.С., Тодосійчук Т.Т., Сергеева Л.М. // Коллоид журн. -1977. -**39**, № 1. -С. 174—177.
14. Csengez F., Csoki K., Kovacs P., Nagy M. // Colloid and Surface. -1995. -**101**, № 1. -P. 113—121.
15. Lipatov Y.S., Todosijchuk T.T., Chornaya V.N. // J. Colloid and Interface Sci. -2000. -**232**, № 2. -P. 364—369.
16. Lipatov Y.S., Bliznyuk V.N., Todosijchuk T.T. et al. // Abstr. Int. conf. "Theoretical aspects of polymeric nanostructures formation", 6–8 October 2004, Tashkent. -P. 15.
17. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Menzheres G. Y, Todosijchuk T.T // Ibid. -2004. -**272**, № 2. -P. 281—287.
18. Lipatov Y.S., Chornaya V.N., Menzheres G., Todosijchuk T.T // J. Colloid and Interface Sci. -2002. -**246**, № 1. -P. 29—33.
19. Лунатов Ю.С., Чорная В.Н., Тодосійчук Т.Т., Дударенко Г.В. // Докл. НАН Украины -2004. -№ 7. -С. 146—151.
20. Третьяков Д.Д. // Успехи химии. -2003. -**72**, № 8. -С. 731—763.

Поступила 24.02.2005